

УДК 669.187.56.002.2

РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА ОТ КИСЛОРОДА И АЗОТА ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, С. И. Давыдов

Показаны возможности камерного электрошлакового переплава в переработке титановой губки и отходов титанового производства (счистки реакционной массы с крышек реакционных реторт) в кондиционные слитки. Введение в процессе переплава в шлак металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от кислорода и азота.

The capabilities of a chamber-type electroslag remelting in recycling of titanium sponge and wastes of titanium production (refining of reaction mass from covers of reaction retorts) into standard ingots are shown. Adding of metal calcium into slag during the remelting process provides the titanium refining from oxygen and nitrogen.

Ключевые слова: титан; рафинирование; кислород; электрошлаковый переплав; металлический кальций

Рафинированию титана от кислорода и азота при металлургической переработке титановой губки в слитки традиционными способами спецэлектроталлургии (вакуумно-дуговым, плазменно-дуговым и электронно-лучевым переплавами) посвящено довольно много работ как у нас в стране, так и за рубежом [1–5], что позволяет сделать вывод о том, что данные процессы дают возможность получать в слитке содержание кислорода на уровне исходной шихты, т. е. не загрязнять титан при переплаве. То же касается и «классического» электрошлакового переплава [6–9]. Существенно рафинировать титан от кислорода и азота позволяют йодидный и электролитический способы. Однако они малопродуктивны, весьма затратны и по объему производства не могут составлять реальной конкуренции металлургическим процессам.

В Донецком национальном техническом университете получены интересные данные о выплавке титановых слитков способом электрошлакового переплава под флюсами системы $\text{CaF}_2\text{--Ca}$ в печах камерного типа [10–13]. Для камерного электрошлакового переплава (КЭШП) характерны все достоинства «классического» электрошлакового переплава — рафинирующая шлаковая среда, направленная кристаллизация и хорошая поверхность слитка. Наличие камеры печи позволяет вести пе-

реплав высокорекреакционных металлов и сплавов, включая титановые, в контролируемой атмосфере. Кроме того, металлический кальций в шлаковой системе обеспечивает низкие значения парциального давления кислорода и азота в шлаке и газовой фазе, что создает благоприятные условия для рафинирования титана, в том числе от обогащенных азотом включений [14–16], и кислорода.

Следует отметить, что действие кислорода в титане и его сплавах можно оценивать двояко: с одной стороны, в небольших количествах он является экономнолегирующим элементом, способствующим повышению прочностных характеристик материала, а с другой, — вредной примесью.



Рис. 1. Реакционная масса на крышке аппарата восстановления

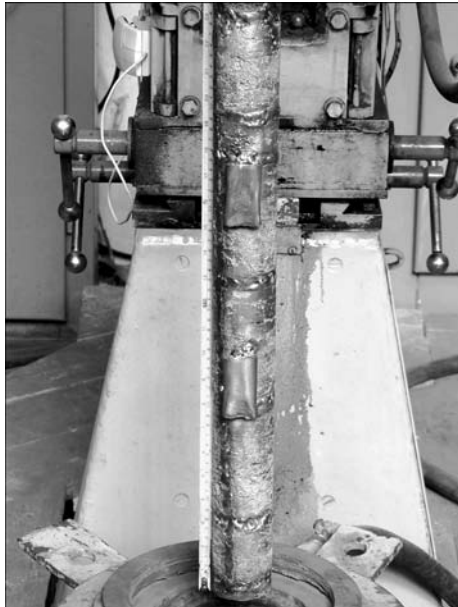


Рис. 2. Прессованный электрод из счинок реакционной массы

Так, кислород эффективно упрочняет титан. В области малых концентраций (до 0,02 мас. %) каждая сотая доля процента кислорода повышает временное сопротивление и предел текучести йодидно-титана примерно на 1,00... 1,25 МПа. Наиболее заметное влияние на механические свойства титана кислород оказывает при содержании его в металле до 0,6 мас. % [17, 18]. В данном случае зафиксировано значительное повышение прочностных характеристик при относительно небольшом ухудшении пластических свойств. Вместе с тем при концентрациях кислорода более 0,7 мас. % титан полностью теряет способность к пластическому деформированию.

В работе [19] показано, что камерный электрошлаковый переплав в качестве металлургического процесса позволяет путем долегирирования кислородсодержащей лигатурой вводить необходимые концентрации кислорода в титан и обеспечивать химическую однородность металла слитков.

В настоящей работе рассматривается возможность рафинирования загрязненных кислородом титановых материалов. В частности, представляет

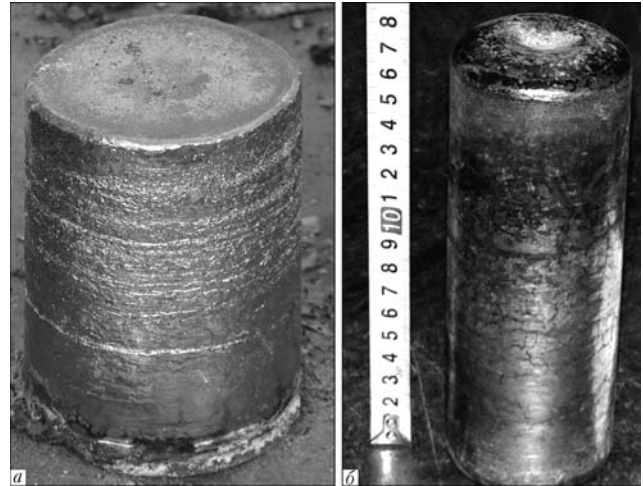


Рис. 3. Слитки титана, выплавленные способом КЭШП из реакционной массы (а) и титановой губки (б)

экономический интерес возврат в производство путем электрошлакового рафинирования таких технологических отходов титана, как сталактитовые наросты на крышках аппаратов восстановления (рис. 1).

Возможность рафинирования титана от кислорода оценивали экспериментально, для чего подвергали переплаву в камерной электрошлаковой печи прессованные электроды диаметром 60 и 40 мм (рис. 2) из счинок реакционной массы (упомянутые выше наросты на крышках реакторов) и титановой губки с заведомо высоким содержанием кислорода (около 0,11 %), полученной в процессе магнийтермического восстановления титановой губки в аргоне и кислороде.

Защитную атмосферу в кристаллизаторе создавали путем нагнетания аргона в камеру. Электрические параметры поддерживали при $U = 47$ В; $I = 2,5... 3,5$ кА.

Получили слитки диаметром 65... 110 мм с довольно высоким качеством поверхности (рис. 3). Химический и металлографический анализы опытного металла свидетельствуют о хорошей химической однородности слитков по высоте, сечению и плотности литого металла. Содержание азота и кислорода, определенное прибором фирмы «Лесо», в металле опытных слитков, полученных по различным вариантам, представлено в таблице.

Массовая доля азота и кислорода в титане КЭШП, %				
№ плавки	Электрод	Шлак	N	O
1	Счинок реакционной массы	CaF ₂	$\frac{0,110}{0,110}$	$\frac{0,75}{0,76}$
2	»»	CaF ₂ + Ca (3,4 %)	$\frac{0,110}{0,093}$	$\frac{0,75}{0,61}$
3	Титановая губка, загрязненная кислородом	CaF ₂	$\frac{0,026}{0,023}$	$\frac{0,110}{0,110}$
4	»»	CaF ₂ + Ca (2,5 %)	$\frac{0,026}{0,022}$	$\frac{0,110}{0,083}$

Примечание. В числителе указано исходное содержание, в знаменателе — после переплава.



Как видно из таблицы, электрошлаковая плавка в аргоне даже под стандартным флюсом (CaF_2) позволяет компактировать губчатый титан и счистки в слитки без дополнительного загрязнения металла азотом и кислородом. Введение в шлаки КЭШП металлического кальция обеспечивает рафинирование титана от азота и кислорода, соответственно, на 10... 15 и 20... 25 %.

1. Тихоновский А. Л., Тур А. А., Туник А. В. Электронно-лучевой переплав титановой губки — новый способ получения титановых слитков и слябов // Пробл. спец. электротметаллургии. — 1993. — № 1. — С. 66–70.
2. Курапов Ю. В., Тихоновский А. Л., Маркин Ю. В. Электронно-лучевой переплав титана // Спец. электротметаллургия. — 1973. — № 21. — С. 68–72.
3. Электронно-лучевая плавка титана / Б. Е. Патон, Н. П. Тригуб, С. В. Ахонин, Г. В. Жук. — Киев: Наук. думка, 2006. — 248 с.
4. Плазменно-дуговой переплав титана / В. Р. Пилипчук, В. И. Лакомский, А. Н. Петрунько и др. // Спец. электротметаллургия. — 1970. — № 4. — С. 89–94.
5. Колобов Г. А., Лебедев В. В., Лукошников И. Е. Технология рафинирования титана и его сплавов // Сб. тр. междунар. конф. «Ti-2005 в СНГ» (Украина, г. Киев, 22–25 мая 2005 г.). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 99–100.
6. Гуревич С. М., Дидковский В. П., Новиков Ю. К. Электрошлаковая выплавка слитков титановых сплавов // Автомат. сварка. — 1963. — № 10. — С. 37–42.
7. Нефziger Р. Х. Шлаки для электрошлаковой выплавки титана и режимы плавки // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1971. — С. 202–218.
8. ЭШП титана: вчера, сегодня, завтра / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, М. Г. Бенц и др. // Пробл. спец. электротметаллургии. — 1999. — № 2. — С. 3–9.
9. Медовар Б. И., Майоренко В. М., Богаченко А. Г. Бескамерная электрошлаковая выплавка титановых слитков прямоугольной формы // Специальная электротметаллургия. — Киев: Наук. думка, 1972. — С. 51–52.
10. Ryabtsev A. D., Troyansky A. A. Electroslag remelting of metals and alloys under fluxes with active additions in furnaces of chamber type (ChESR) // Processing of the 2005 Intern. Symp. on Liquid Metal Proc. and Casting «LMPC

- 2005» (Santa Fe, USA, Sept. 18–21, 2005). — Santa Fe, 2005. — P. 227–232.
11. Рябцев А. Д., Троянский А. А. Электрошлаковый переплав металлов и сплавов под флюсами с активными добавками в печах камерного типа // Электротметаллургия. — 2005. — № 4. — С. 25–32.
12. Троянский А. А., Рябцев А. Д. О работах Донецкого национального технического университета по электрошлаковой выплавке и рафинированию титана // Титан. — 2007. — № 1. — С. 28–31.
13. Ryabtsev A. D., Troyansky O. A. Chamber Electroslag Remelting (ChESR)- a new method for enhanced quality ingot production // Proc. of The Third biennial academic conf. baosteel BAC 2008 (Shanghai, China, Sept. 26–28, 2008). — Shanghai, 2008. — P. 39–42.
14. Радченко В. Н., Тарлов О. В., Максимов А. П. О поведении кислорода при электрошлаковом переплаве титана // Пробл. спец. электротметаллургии. — 1991. — № 2. — С. 15–19.
15. ESR as a Fast Technique to Dissolve Nitrogen-rich Inclusions in Titanium / M. G. Benz, P. J. Meschter, J. P. Nic et al. // Materials Research Innovations. — 1999. — № 6. — P. 364–368.
16. «Active slag» ESR refining of titanium alloys for dissolution of nitrogen-rich inclusions / A. D. Ryabtsev, O. V. Tarlov, V. V. Pashinsky et al. // Proc. of the Ninth World Conf. on Titanium (Saint-Petersburg, Russia, 7–11 June 1999). — Saint-Petersburg: CRISN «Prometej», 1999. — P. 1507–1514.
17. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. С. М. Гуревича — Киев: Наук. думка, 1979. — 300 с.
18. Некоторые особенности легирования титана кислородом / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, А. В. Овчинников, С. М. Теслевич // Ti-2006 в СНГ: Материалы междунар. науч.-техн. конф. (21–24 мая 2006 г., Суздаль, Россия). — Киев: Наук. думка, 2006. — С. 253–257.
19. Получение титана повышенной прочности путем легирования кислородом в процессе камерного электрошлакового переплава / А. Д. Рябцев, С. И. Давыдов, А. А. Троянский и др. // Современ. электротметаллургия. — 2007. — № 3. — С. 3–6.

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»
 КП «ЗТМК», Запорожье
 Поступила 19.06.2009

AN INTERNATIONAL HISTORY OF ELECTRON BEAM WELDING D.V. Dobeneck

В основу книги легли воспоминания авторитетных специалистов из шести разных стран, работавших и работающих сейчас в области электронно-лучевой сварки и раскрывающих различные аспекты ее развития. Здесь представлены личный опыт д-ра Стейгервалда как изобретателя и предпринимателя о котором сегодня сказали бы «получил начальный капитал от ангела-инвестора»; оценка технических достижений, описанная Др. Сайе; соревнование между всеми ЭЛ компаниями США, сравненное с плановой экономикой Советского Союза, в котором представлены шесть промышленных комплексов, каждый из которых отвечает за определенный аспект целого; далее представлена откровенная оценка лицензионных соглашений начиная с Hamilton Standard до Nippon Electric Company (NEC) или Hawker Siddley, каждое с выдающимися научно-исследовательскими организациями для продвижения технологий (Университет г. Осака в Японии и Институт сварки TWI в Великобритании): д-р Дитрих занимается описанием поколения от Zeiss через Hamilton Standard до Leybold/Heraeus и PTR. Д. В. Добенек обобщил информацию о деятельности во всем мире большинства университетов и компаний для того, чтобы сделать эту книгу наиболее полной.

В книге также раскрывается суть двух противоположных изобретений: Др. Стейгервалд проводил эксперименты с электронными микроскопами и открыл их потенциал для бурения и сварки. У него было решение и он искал применение. С другой стороны, перед Др. Жак-Андре Стора стояла проблема, которую необходимо было решить: сварка химически активных материалов. Она требовала вакуумного процесса, и он нашел решение в ЭЛ сварке.

